

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-272656

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成1年(1989)10月31日  
 C 08 L 59/00 LMN 8215-4 J  
 C 08 K 13/06 CAM  
 //(C 08 K 13/06 9:08 3:00) 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑤4発明の名称 ポリオキシメチレン樹脂組成物及びその製造法

②特 願 昭63-102094

②出 願 昭63(1988)4月25日

⑦2発 明 者 南 沢 毅 静岡県三島市加茂36-6

⑦2発 明 者 光 内 正 道 静岡県富士市宮島885-11

⑦2発 明 者 北 村 宏 静岡県富士市今泉2272-2

⑦1出 願 人 ポリプラスチックス株 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号  
 式会社

⑦4代 理 人 弁理士 古 谷 馨

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

ポリオキシメチレン樹脂組成物  
 及びその製造法

#### 2. 特許請求の範囲

1 (A) ポリオキシメチレン樹脂と

(B) 組成物全量に対して1~60重量%の炭素  
 繊維及び炭素繊維に対し0.1~15重量%  
 のポリウレタン樹脂

(C) 組成物全量に対し0~50重量%の炭素繊  
 維以外の無機充填剤

よりなり、かつ(B)と(C)との合計量が組成  
 物全量に対し70重量%以下であることを特徴  
 とするポリアセタール樹脂組成物。

2 (A) ポリオキシメチレン樹脂と

(B) 予めポリウレタン樹脂を表面に付着処理  
 させた炭素繊維及び

(C) 場合により、炭素繊維以外の無機充填剤  
 とを混合し、溶融混練することを特徴とする  
 請求項1記載のポリオキシメチレン樹脂組成  
 物の製造法。

#### 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は機械的強度、剛性に優れる共に耐摩  
 擦・摩耗特性に優れたポリオキシメチレン樹脂  
 組成物並びにその製造法に関する。本発明のポ  
 リオキシメチレン樹脂組成物は主として各種の  
 機械部品等の材料として利用される。

〔従来の技術及び課題〕

ポリオキシメチレン樹脂は単独でもバランス  
 のとれた機械物性及び優れた耐摩擦・摩耗特性  
 を有し、電子・電気部品、自動車部品、その他  
 各種の機械部品等の材料として多方面に使用さ  
 れているが、用途によっては、さらに強度、剛  
 性、耐摩擦・摩耗特性を向上させる為にガラス  
 繊維、炭素繊維の如き繊維強化材や充填剤等を  
 添加して使用する場合がある。

しかるに炭素繊維との複合材料は、その調製  
 時に短い繊維は飛散し易く、長い繊維はからみ  
 合って毛玉を作り易く、樹脂中に均一に添加分  
 散させることが困難であるのみならず、ポリオ

キシメチレンとの接着性が充分でない為、繊維のもつ補強効果が充分発揮されない。

又、繊維表面が酸性を呈し、ポリオキシメチレンとの接触面で樹脂を分解劣化させる等の障害をもたらすこともある。そこでこれらの点を改良する目的で炭素繊維をシラン系物質やエポキシ系物質、その他の表面処理剤やサイジング剤で被覆処理することが行われているが、複合材料としての物性と取り扱い性との双方を満足させる処理方法は未だ充分に確立されているとはいえない。

〔課題を解決するための手段〕

このような現状に鑑み、本発明者らはポリオキシメチレン樹脂強化用炭素繊維について、特に優れた機械的性質が得られるようにその補強効果を改良し、炭素繊維自体の取り扱いも良好となるような処理剤、サイジング剤について種々検討の結果、本発明に到達した。

即ち本発明は、

(A) ポリオキシメチレン樹脂と

(B) 組成物全量に対して1～60重量%の炭素繊維及び炭素繊維に対し0.1～15重量%のポリウレタン樹脂

(C) 組成物全量に対し0～50重量%の炭素繊維以外の無機充填剤

よりなり、かつ(B)と(C)の合計量が組成物全量に対し70重量%以下であることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物及びその製造法である。

本発明の組成物は炭素繊維と共にウレタン樹脂を特定量併用すること、特にその表面上に添加、付着させたことにより、その取り扱いが極めて容易となり、樹脂中に均一に添加分散し、しかもポリオキシメチレンとの接着性が良好で炭素繊維による顕著な補強効果が発現され、物理的、機械的性質に優れ、しかも耐摩擦・摩耗特性に優れた材料を提供するものである。

本発明において基体となる(A)のポリオキシメチレン樹脂は主鎖中の主たる構成単位がオキシメチレン基よりなる高分子化合物のすべてが

該当し、ホルムアルデヒド又はその環状オリゴマーであるトリオキサンやテトラオキサンの単独重合体、又はこれらを主体とし共重合可能なモノマーとの共重合によって得られる共重合体である。共重合体は3成分以上の多元共重合体や分子に分岐や架橋構造を有するグラフト共重合体であってもよい。又、ポリオキシメチレン樹脂の他に目的に応じ、補助的に少量の他の熱可塑性樹脂を併用することも可能である。

この場合に補助的に併用される熱可塑性樹脂は特に限定されないが、例を示すと、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオール或いはオキシカルボン酸等からなる芳香族ポリエステル、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルの如きビニール系ポリマー、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニ

レンスルフィド、フッ素樹脂等を挙げることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することができる。

次に本発明の(B)成分として添加される炭素繊維は特定量のポリウレタンと併用して配合される。この2成分は単に他の成分(A)等と共に混合し、溶融押出等によって組成物に配合しても有効であるが、好ましくは予め炭素繊維の表面にポリウレタン樹脂を添加、付着させ、更にはこれをバインダーとして炭素繊維を収束したものが望ましい。その基となる炭素繊維としては、アクリル繊維、レーヨン繊維、リグニン繊維、石油系あるいは石炭系ピッチなどの繊維を原料として焼成されたもので、炭素質、黒鉛質、耐炭質等の何れのタイプでも使用できる。中でもアクリル繊維およびピッチを原料とするものが好ましい。炭素繊維の直径は4～20 $\mu$ m程度、好ましくは5～15 $\mu$ m程度である。

本発明において炭素繊維の含有量は組成物全量に対し1～60重量%、好ましくは5～50重量

%である。過少の場合は強化効果が少なく、過大の場合は組成物としての調製や、その成形加工時の流動性を阻害し好ましくない。

本発明で(B)成分として炭素繊維と共に用いられるポリウレタン樹脂とはジイソシアネートとポリオールを反応させて得られる熱可塑性ポリウレタンである。

ジイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート等、又ポリオールとしては、例えばポリテトラヒドロフラン、1,4-ブタンジオール、1,4-ブチンジオール等が挙げられるが、これら原料の種類には特に制限されない。

斯様なポリウレタン樹脂は、組成物の混合時に前記の炭素繊維と共に添加することにより炭素繊維に付着せしめてもよいが、好ましくは予め炭素繊維の表面にポリウレタン樹脂を付着処理したもの、或いは多数の炭素繊維をポリウレ

タン樹脂にて収束せしめておいたものを使用するのがよい。この付着又は収束の方法としてはアセトン等の溶剤にポリウレタン樹脂を溶かし、これに炭素繊維束を浸漬し、脱溶剤するか、或いはポリウレタン樹脂をエマルジョンとし、これに炭素繊維を浸漬、乾燥してもよい。かくして炭素繊維は長繊維としても使用出来るが、望ましくは50~2000本を収束した長さ1~10mmのチョップドストランドとして添加するのが便利である。

ここで、使用するポリウレタン樹脂の量は炭素繊維に対して0.1~15重量%、望ましくは0.5~10重量%である。過少の場合はポリオキシメチレン樹脂との接着効果が充分でなく、又過大になるとかえって組成物の機械的性質に悪影響を生じ、又耐熱性にも悪影響を生じて好ましくない。

次に、本発明で用いられる炭素繊維以外の無機充填剤(C)は必ずしも必須とされる成分ではないが、機械的強度、耐熱性、寸法安定性(耐

変形、そり)、電気的性質等の性質に優れた成形品を得るためには配合することが好ましく、これには目的に応じて繊維状、粉粒状、板状の充填剤が用いられる。

繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化珪素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更にステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。尚、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することが出来る。

一方、粉粒状充填剤としてはカーボンブラック、黒鉛、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、ウェラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、

アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他フェライト、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。

又、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。

これらの無機充填剤は一種又は二種以上併用することが出来る。粒状又は板状充填剤との併用は特に基体的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。

これらの充填剤の使用にあたっては必要ならば収束剤又は表面処理剤を使用することが望ましい。この場合もポリウレタン系物質の使用が好ましいことは当然であるが、(C)成分の場合は必ずしもこれに限定する必要はない。

無機充填剤(C)の使用量は組成物全体に対し、最高50重量%であり、これは使用する炭素繊維(B)の量とも関係し、(B)と(C)との総和は組成物全体に対し70重量%以下であり、望ましく

は10～60重量%である。

更に、本発明の組成物には、一般に熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂に添加される公知の物質、即ち、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、離型剤及び結晶化促進剤（核剤）等も要求性能に応じ適宜添加することが出来る。

本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物は、一般に合成樹脂組成物の調製に用いられる設備と方法により調製することが出来る。即ち必要な成分を混合し、一軸又は二軸の押出機を使用して混練し、押出して成形用ペレットとすることが出来、必要成分の一部をマスターバッチとして混合、成形する方法、又各成分の分散混合をよくするためポリオキシメチレン樹脂の一部又は全部を粉砕し、混合して溶融押出すること等、何れも可能であるが、(B)成分として予め炭素繊維にポリウレタンを添加付着、表面処理又は収束した状態で添加するのが好ましいことは前述の通りである。望ましい物質を得るため

タリロニトリル繊維を焼成し表面酸化処理して6mm長に切断調製したチョップド炭素繊維（直径7 $\mu$ m）17重量部と、熱可塑性ポリウレタン3重量%を同時に混合し、押出機により混練、押出してペレットを製造した。このペレットより射出成形機にて試験片を作成し、ASTM試験法により物性を測定した。また、鈴木式摩擦摩耗試験機を用い、相手材として金属（S55C）を用い、圧力10kg/cm<sup>2</sup>、線速度300mm/secの条件で比摩耗量を測定した。結果を表-1に示す。

#### 実施例 2

実施例1と同じ原料成分を同量使用し、ただ炭素繊維の表面に予め熱可塑性ポリウレタンを付着させ炭素繊維を収束させた後、他成分と混練し組成物ペレットを調製した。次いで実施例1と同様に試験片を成形し試験した。その結果も併せて表-1に示す。

この操作で、炭素繊維チョップドファイバーの取り扱い性は良好で、押出、成形作業は極めて容易且つ円滑に行い得た。

には組成物中に分散する炭素繊維はその平均繊維長が0.03～10mmであり、望ましくは0.1～10mmである。これは原料及び上記調製時の条件によって調節可能である。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明及び実施例にて明らかな如く、本発明の組成物はポリオキシメチレン樹脂に、炭素繊維をポリウレタン樹脂と共に、特に予め表面処理された状態で配合することによって、他の炭素繊維配合ポリオキシメチレン組成物に比し、その調製及び加工が容易で、しかも機械的強度等の諸物性が向上し優れた耐摩擦・摩耗特性を有する樹脂組成物を提供するものである。

#### 〔実施例〕

以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

#### 実施例 1

ポリオキシメチレン共重合体（ポリプラスチック社製、ジュラコンM-90）80重量部と、ア

#### 比較例 1

実施例2において熱可塑性ポリウレタンの代わりにエポキシ樹脂を付着させた炭素繊維について実施例2と全く同様にしてポリオキシメチレン樹脂と混練してペレットを製造し物性を測定した。結果は表-1の如くであった。

#### 比較例 2

実施例2において熱可塑性ポリウレタンの代わりにポリアミド樹脂を付着させた炭素繊維を用いて実施例2と全く同様にして物性を測定した。結果を表-1に示す。

#### 比較例 3

実施例1における炭素繊維を用い、何ら付着剤を付与することなく実施例1と同様にテストしたが炭素繊維の収束性が悪く取り扱い性が劣り、押出機の供給孔がしばしば塞って、円滑な押出しは出来なかった。念のため取得ペレットより成形した試験片の物性を測定した結果を表-1に示す。

#### 比較例 4

実施例2における炭素繊維の代わりにポリウレタンで収束されたチョップガラス繊維(3mm長)を混練し押出してペレットを製造し、全く同様にして物性を測定した。結果を表-1に示す。

表 - 1

|                                       | 実施例 1  | 実施例 2  | 比較例 1  | 比較例 2  | 比較例 3  | 比較例 4  |
|---------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| 繊維状強化剤                                | 炭 素 繊 維  | 同 左  | 同 左  | 同 左  | 同 左  | ガ ラ ス 繊 維  |
| 添加剤又は収束剤                              | 熱可塑性ポリウレタン   | 熱可塑性ポリウレタン   | エポキシ樹脂   | ポリアミド  | な し  | 熱可塑性ポリウレタン   |
| 引 張 強 度<br>(kgf/cm <sup>2</sup> )     | 1505   | 1850   | 970  | 880  | 760  | 1280   |
| 曲 げ 強 度<br>(kgf/cm <sup>2</sup> )     | 1680   | 2880   | 1240   | 1170   | 1100   | 2075   |
| 曲 げ 弾 性 率<br>(kgf/cm <sup>2</sup> )   | 132,000  | 139,700  | 127,300  | 123,000  | 125,300  | 102,000  |
| アイゾッド<br>衝撃強度<br>(ノッチ付、<br>kgf/cm/cm) | 6.8  | 9.0  | 4.7  | 4.3  | 4.3  | 7.6  |
| 比摩耗量<br>(mm <sup>3</sup> /kg・km)      | 自 材 : $3.34 \times 10^{-2}$<br>相手材 : $0.02 \times 10^{-2}$ | 自 材 : $3.09 \times 10^{-2}$<br>相手材 : $0.02 \times 10^{-2}$ | 自 材 : $4.33 \times 10^{-2}$<br>相手材 : $0.02 \times 10^{-2}$ | 自 材 : $4.12 \times 10^{-2}$<br>相手材 : $0.02 \times 10^{-2}$ | 自 材 : $4.91 \times 10^{-2}$<br>相手材 : $0.02 \times 10^{-2}$ | 自 材 : $20.31 \times 10^{-2}$<br>相手材 : $1.9 \times 10^{-2}$ |

## 実施例 3 ～ 5

実施例 2 と同じ炭素繊維に対し、5 重量%の熱可塑性ポリウレタンを付着収束させた6 mm長のチョップドファイバーを使用し、実施例 2 と同様に、表-2 の如き成分の炭素繊維、他の充填剤を含有するポリオキシメチレン樹脂組成物ペレットを調製した。これらのペレットより実施例 2 と同様に試験片を作製し、物性を測定した。結果を表-2 に示す。

## 比較例 5 ～ 7

実施例 3 ～ 5 に対応する組成物の調製において、何ら付着剤が付与されていない炭素繊維を使用して、同様に炭素繊維、他の充填剤を含有するポリオキシメチレン組成物ペレットの調製を試みた。円滑なペレットの調製はなし得なかったが、かろうじて取得したペレットより作製した試験片の物性測定の結果を表-2 に併記した。

表 - 2

|                              | 実施例 3   | 比較例 5   | 実施例 4   | 比較例 6   | 実施例 5   | 比較例 7   |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ガラス繊維 (%)                    | —       | —       | 20      | 20      | —       | —       |
| 炭酸カルシウム (%)                  | —       | —       | —       | —       | 20      | 20      |
| 炭素繊維 (%)                     | 15      | 15      | 20      | 20      | 20      | 20      |
| ポリウレタン付着剤                    | 有       | 無       | 有       | 無       | 有       | 無       |
| 引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )  | 1570    | 720     | 2060    | 1490    | 1320    | 1080    |
| 曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )  | 2390    | 1030    | 2730    | 2230    | 2210    | 1730    |
| 曲げ弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 113,000 | 110,900 | 169,000 | 163,000 | 156,000 | 153,000 |
| アイゾッド衝撃強度<br>(ノッチ付、kgfcm/cm) | 7.5     | 4.1     | 11.9    | 9.0     | 6.3     | 4.3     |

## 実施例 6 ～ 7

ビッチ系炭素繊維（直径11 $\mu$ m）（組成物全量に対し20重量％）に対し、1重量％および10重量％の熱可塑性ポリウレタンを付着させた3mm長のチョップドファイバーを使用し、炭素繊維含有ポリオキシメチレン組成物ペレットを調製した。これらのペレットより他の実施例と同様にして試験片を作製し、物性を測定した。結果を表-3に示す。

## 比較例 8 ～ 9

実施例 6 ～ 7 に対応する組成物の調製において、熱可塑性ポリウレタンの代わりにエポキシ樹脂（1重量％）を付着させた炭素繊維および収束剤を全く付着させない炭素繊維について同様に炭素繊維含有ポリオキシメチレン組成物ペレットの調製を試みた。このものの物性を表-3に示す。

表 - 3

|                                  | 実 施 例 6              | 実 施 例 7                 | 比較例 8              | 比較例 9  |
|----------------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------|--------|
| 収 束 剤                            | 熱可塑性ポリウレタン<br>(1重量％) | 熱可塑性ポリウレタン<br>(10重量％付着) | エポキシ樹脂<br>(1重量％付着) | な し    |
| 引 張 強 度 (kgf/cm <sup>2</sup> )   | 1247                 | 1208                    | 788                | 753    |
| 曲 げ 強 度 (kgf/cm <sup>2</sup> )   | 1782                 | 1763                    | 1329               | 1295   |
| 曲 げ 弾 性 率 (kgf/cm <sup>2</sup> ) | 72,900               | 72,200                  | 72,300             | 70,800 |
| アイゾッド衝撃強度<br>(ノッチ付、kgfcm/cm)     | 6.3                  | 6.9                     | 4.7                | 4.3    |